



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ANÁLISE DAS EMISSÕES PROVENIENTES DA EXAUSTÃO DE
MOTORES DIESEL**

TATIANE DE MATTOS AMADIO

Florianópolis
junho/2010

Tatiane de Mattos Amadio

**ANÁLISE DAS EMISSÕES PROVENIENTES DA EXAUSTÃO DE
MOTORES DIESEL**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos
Madureira e Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

Florianópolis
06/2010

Tatiane de Mattos Amadio

**ANÁLISE DAS EMISSÕES PROVENIENTES DA EXAUSTÃO DE
MOTORES DIESEL**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Orientador Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges

Prof. Dra. Vera Lúcia Azzolin F. Bascuñan

Florianópolis
junho/2010

AGRADECIMENTOS

À minha família como um todo por todo o suporte oferecido ao longo de toda uma vida e especialmente à minha mãe Marlene e ao meu pai Edson por estarem sempre presentes me apoiando e me incentivando em todas as horas.

Ao Professor Henrique de Melo Lisboa pela oportunidade de trabalhar no LCQAr e pela orientação.

Ao Professor Luiz Augusto dos Santos Madureira pela paciência e orientação.

Ao Doutorando Gilson Rodrigo de Miranda pela grande colaboração, ajuda, e principalmente pela amizade e dedicação a esse trabalho.

Aos meus amigos Andressa, Clarice, Daniel, Danilo, David, Gabriela, Janaína, Joanna, Jonas, José Antônio, Luanda, Luigi, Neto, Rodolfo, Vanessa, Welman, Zapp e todos que fizeram parte da minha vida e colaboraram com sua ajuda e amizade.

À UFSC, LCQAr e LABCET pela estrutura.

Ao CNPQ/PIBIC pelo apoio financeiro.

Aos professores examinadores pela atenção, paciência e correção.

SUMÁRIO

1. Introdução	10
2. Revisão de Literatura	11
2.1 Diesel- Definição Geral	11
2.2 Aromáticos	12
2.3 Compostos orgânicos voláteis (VOC)	12
2.4 Cromatografia à gás	13
3. Objetivos	16
4. Materiais e Métodos	17
4.1 Bancada de Testes	17
4.2 Ensaio de Combustão	18
4.3 Amostragem das Emissões da Combustão	19
4.4 Análise por ATD-GC/MS das emissões da combustão	19
4.5 Análise dos gases inorgânicos provenientes da combustão	23
5. Resultados e Discussão	25
5.1 Análise de compostos orgânicos	25
5.2 Análise de compostos inorgânicos	38
6. Conclusão	40
7. Referências Bibliográficas	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. BTEX, respectivamente, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, p-xileno, m-xileno	13
Figura 2. Motor a ser utilizado nos ensaios	17
Figura 3. Bancada de lâmpadas	17
Figura 4. Interface gráfica LABVIEW	18
Figura 5. Escapamento aumentado	18
Figura 6. Sistema para coleta de gases	18
Figura 7. Trocador de Calor	18
Figura 8. Equipamento de análise dos VOC: dessorção térmica automática (ATD), cromatógrafo à gás (GC), espectrômetro de massa (MS)	20
Figura 9. Representação esquemática dos tubos empregados na coleta de laboratório, optou-se por usar a mistura dos dois tipos de adsorventes	20
Figura 10. Amostragem com bombeamento de ar	20
Figura 11. Turbo Matrix ATD, da Perkin Elmer	21
Figura 12. Representação esquemática da separação de dois solutos em uma coluna cromatográfica	22
Figura 13. Fotos da coluna Elite-1 utilizada na análise do diesel	23
Figura 14. Analisador de gases inorgânicos modelo Tempest 100	24

Figura 15. Cromatograma da amostra de diesel com o volume de 2000mL	26
Figura 16. Cromatograma da amostra de diesel com o volume de 4000mL	26
Figura 17. Cromatograma com o segundo programa de parâmetros e volume de 3000mL	28
Figura 18. Comparação dos cromatogramas de análises com os volumes de 4000mL, 3000mL, e 2000mL respectivamente, onde o de 3000mL teve parâmetros de análise diferentes	29
Figura 19. Cromatograma da amostra com o volume de 3000mL com os parâmetros do terceiro programa de temperatura	30
Figura 20. Comparação dos cromatogramas respectivamente com o volume de 3000mL do programa 3, 3000mL do programa 2, e 2000mL do programa 1	31
Figura 21. Representação de um cromatograma e o espectro de massas para o composto eluído	32
Figura 22. Cromatograma com os compostos estimados para cada pico	34
Figura 23. Cromatograma com a extração dos picos de BTEX comparados com o cromatograma completo	36
Figura 24. Valores de área dos picos	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Especificações dos analisadores empregados	24
Tabela 2. Parâmetros do Programa 1	25
Tabela 3. Parâmetros do Programa 2	27
Tabela 4. Parâmetros do programa 3	29
Tabela 5. Tempo de retenção dos compostos, estimativa de qual composto cada pico representa, e probabilidade de ser realmente o composto estimado	32
Tabela 6. Compostos estimados com sua massa molar e fórmula molecular	34
Tabela 7. BTEX com suas respectivas áreas dos picos	37
Tabela 8. Concentração dos compostos inorgânicos provenientes da combustão do diesel e os horários em que os dados foram medidos	38

LISTA DE ABREVIATURAS

HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

VOC - Compostos orgânicos voláteis

Ppb – Parte por bilhão

Ppt – Parte por trilhão

GC – Cromatografia à gás

MS – Espectrometria de massas

GC/FID - Cromatografia à gás com detecção por ionização em chama

GC/MS - Cromatografia à gás com detecção por espectrometria de massas

TD – Dessorção térmica

ATD – Dessorção térmica automática

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (o-xileno, m-xileno, p-xileno)

LABCET - Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LCQAr - Laboratório de Controle de Qualidade do Ar

Resumo:

Uma das fontes de poluição do ar que mais causa polêmica é a queima de combustíveis, como o óleo diesel, que emitem gases tóxicos e de forte odor.

Esse trabalho visou a análise do combustível diesel Euro 4, proveniente da Petrobrás, especificado como não contendo enxofre. Por isso pode-se descartar que o mau odor desse combustível vinha do enxofre.

Para a coleta das amostras foi montada uma bancada de testes com um motor onde a amostra é coletada do escapamento do mesmo, ou seja, após a combustão, em sacos Tedlar (material inerte). Essas amostras foram analisadas para identificação do possível causador dos maus odores, começando pelos compostos orgânicos voláteis (VOC), dentre eles, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno, os BTEX.

As análises foram realizadas através de um cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS), e a injeção da amostra foi por dessorção térmica automática (ATD).

Os cromatogramas possibilitaram informações qualitativas dos BTEX e outros VOC, e a obtenção de relações entre as áreas dos BTEX.

Os compostos inorgânicos provenientes do mesmo diesel, O₂, CO₂, NO, NO₂, SO₂ e H₂S, medidos também após a combustão do mesmo, foram quantificados usando um analisador específico para gases inorgânicos.

Palavras-chaves: Compostos orgânicos voláteis (VOC), BTEX, Diesel, Cromatografia, Espectrometria de massa.

1- Introdução

A poluição do ar é um dos temas mais discutidos nos últimos anos; a preocupação em torno da mesma é crescente e a busca para amenizá-la incessante.

Uma das fontes de poluição do ar que mais causa polêmica é a queima de combustíveis, como o óleo diesel, que emitem gases tóxicos e de forte odor.

Desse modo, as pessoas estão expostas a poluentes em concentrações suficientes e tão duradouras que podem causar um aumento na probabilidade de adquirir câncer ou sentir outros efeitos sérios de saúde.¹

Há uma grande importância na detecção e análise dos compostos orgânicos voláteis para que se saiba se são eles os responsáveis pelo odor desagradável do óleo diesel.

Dentre os compostos orgânicos voláteis salientam-se os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o - xileno, m - xileno e p - xileno) que podem ou não ser carcinogênicos e, além disso, podem ter efeitos neurotóxicos e/ou mutagênicos, e ainda, causar danos no sistema imunológico bem como neurológico, reprodutivo (fertilidade reduzida) e respiratório entre outros problemas graves.²

Assim sendo, esse trabalho visa colaborar com a análise desses VOC, presentes no combustível diesel Euro 4, considerado livre de enxofre, a fim de caracterizar esses compostos através de GC-MS, obtendo um resultado qualitativo.

Para a coleta das amostras foi montada uma bancada de testes com um motor onde a amostra é coletada do escapamento do mesmo, ou seja, após a combustão. Essas amostras foram analisadas para identificação do possível causador dos maus odores, começando pelos VOC, nesse caso, os BTEX.

Como no diesel também há, porém em pequena quantidade, compostos inorgânicos, O₂, CO₂, NO, NO₂, SO₂ e H₂S, os mesmos foram quantificados utilizando um analisador de gases inorgânicos.

2 - Revisão de Literatura

2.1- Diesel – Definição Geral

O óleo diesel é um combustível de composição complexa, derivado do petróleo. Ele é constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, naftalenos, espécies mono e policíclicos aromáticos, a maioria com cadeia hidrocarbônica variando entre 10 e 22 átomos de carbono. Em menor quantidade, ele é composto por substâncias cujas fórmulas químicas contêm átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros.

A faixa de destilação do diesel comumente é entre 220-380 °C.³

A atual distribuição das espécies entre os combustíveis depende fortemente do processo de refinamento, que é controlado, em parte, pela regulamentação ambiental regional.^{4,5}

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo).

2.1.1- Volatilidade

As frações mais leves do óleo diesel, isto é, de menores temperaturas de ebulição, devem ser controladas por questões de segurança no manuseio, transporte e armazenagem, devido aos riscos de inflamabilidade. As frações mais pesadas, de vaporização mais difícil, devem ser controladas, pela necessidade de se vaporizar totalmente o óleo diesel quando ele é injetado na câmara de combustão. A vaporização completa do diesel possibilita a redução das emissões de particulados, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e combustível não queimado.⁶

A viscosidade afeta a atomização e vaporização do combustível. Já a volatilidade promove uma boa mistura do combustível com o ar.⁶

2.1.2- Toxicidade das emissões da combustão de diesel

As emissões do diesel contêm várias substâncias tóxicas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e formaldeídos, que são bem conhecidos como carcinogênicos,^{4,7,8} além de outros compostos inorgânicos e a fumaça proveniente da combustão.

2.2- Aromáticos

A relação entre a composição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) no combustível utilizado em motores do ciclo diesel e a emissão de particulados tem sido vastamente discutida na literatura. A quantidade total de HPA no diesel representa entre 1 a 3 % da quantidade total, em massa, de hidrocarbonetos.⁴

Combustível contendo compostos com anéis aromáticos tende a produzir altas temperaturas na câmara de combustão e com isso facilitar a formação de NOx em regiões de temperaturas elevadas. Quando o combustível contém aromáticos, a pirólise é requerida, ou seja, há uma ruptura na estrutura molecular original devido ao calor e, conseqüentemente, vários fumos são formados através da oxidação incompleta devido à direta polimerização a partir dos compostos aromáticos.⁹

2.3- Compostos orgânicos voláteis (VOC)

Os compostos orgânicos voláteis (VOC) são uma classe de contaminantes com características bastante diferenciadas dos restantes poluentes atmosféricos.¹⁰

O número de espécies orgânicas na atmosfera é muito elevado e as pressões de vapor de muitas delas fazem com que a transição entre as fases gasosa e particulada seja frequente.¹⁰ Assim, existe uma variedade de compostos orgânicos presentes simultaneamente como vapores e como partículas no ar ambiente.¹⁰

Por definição, um VOC é uma substância cuja pressão de vapor a 20 °C é inferior à pressão atmosférica normal ($1,013 \times 10^5$ Pa) e maior do que 130 Pa.¹⁰

Normalmente, os VOC são encontrados na troposfera em concentrações variando desde partes por bilhão (ppb) até partes por trilhão (ppt).¹⁰

A análise de VOC na atmosfera é usualmente efetuada por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama ou espectrometria de massas (GC/FID ou GC/MS).¹⁰

2.3.1- BTEX

Acrônimo formado a partir dos nomes das seguintes substâncias químicas: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (Figura1). Este é um grupo muito importante de compostos voláteis encontrados no petróleo e seus derivados, como a gasolina e o diesel. Estes compostos, quando liberados no meio ambiente, são contaminantes perigosos, principalmente do ar, das águas superficiais e subterrâneas. Como são, em geral, encontrados juntos, utiliza-se expressão BTEX como uma referência genérica a eles.¹¹

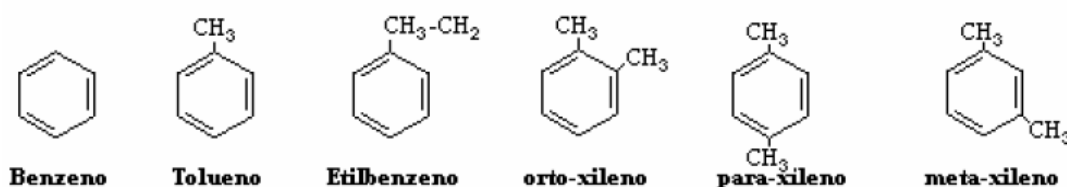


Figura 1. BTEX, respectivamente, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, p-xileno, m-xileno.

2.4- Cromatografia à gás

A Cromatografia a gás é uma técnica de separação através da vaporização dos componentes de uma amostra. As partes básicas contidas em um cromatógrafo a gás são: cilindro de gás, injetor, coluna, detector e o sistema de dados.¹²

Na fase móvel é utilizado um gás de arraste, que deve ser quimicamente inerte (H_2 , N_2 ou He), ou seja, não deve reagir com o analito e nem com a fase

estacionária, servindo somente para transportar a amostra no interior da coluna. A fase estacionária contida na coluna pode ser um sólido ou um filme líquido retido na superfície de um sólido inerte na cromatografia gás-líquido.¹²

A injeção da amostra deve ser rápida e a amostra não pode ser muito volumosa, pois, pode causar o espalhamento das bandas e diminuir a resolução se a injeção não for realizada nessas condições. A injeção da amostra pode ser automatizada, o que garante melhor reprodutibilidade e repetibilidade nas análises. Além disso, a temperatura na injeção pode ser controlada para garantir a volatilização de toda amostra injetada. Desse modo, a temperatura é mantida constante a cerca de 50°C acima do ponto de ebulição do componente menos volátil da amostra.¹³

2.4.1- Cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

A técnica acoplada de cromatografia gasosa e espectrometria de massas tem como principal característica a combinação de técnicas de separação (cromatografia) e de identificação (espectrometria).

A espectrometria de massas é muito utilizada como detector em cromatografia, pois permite a obtenção de informações tanto qualitativas quanto quantitativas. O espectrômetro pode ser altamente seletivo ao analito de interesse. Esta seletividade facilita as exigências no preparo da amostra ou na necessidade da separação cromatográfica completa dos constituintes presentes em uma mistura, e aumenta a razão sinal/ruído.¹⁴

A espectrometria de massas necessita de alto vácuo para evitar as colisões moleculares durante a separação dos íons. Por sua vez, a cromatografia é intrinsecamente uma técnica de alta pressão. O problema ao se acoplar as duas técnicas é a remoção da enorme quantidade de matéria presente entre o cromatógrafo e o espectrômetro¹⁴, pois é muito difícil se isolar os dois aparelhos para que nenhuma impureza fique entre eles. Compostos do próprio ar atmosférico, como a água, interferem na análise.

Na cromatografia gasosa, com o uso de colunas capilares estreitas, as fases eluídas não chegam a sobrecarregar o sistema de vácuo do espectrômetro de massas. A coluna capilar é diretamente conectada à entrada do espectrômetro de massas através de uma linha de transferência aquecida.¹⁴

2.4.2- Espectrometria de Massa

A espectrometria de massas é uma técnica usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas. Para obter um espectro de massas, as moléculas no estado gasoso ou as espécies dessorvidas a partir de fases condensadas são ionizadas.¹⁴

Os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre suas massas e suas cargas elétricas, m/z . Se todas as cargas forem 1^+ , então m/z será numericamente igual à massa. Se, por exemplo, um íon tiver carga 2^+ , m/z será $\frac{1}{2}$ de sua massa.¹⁴

3- Objetivos

Objetivo geral:

O objetivo principal desse trabalho é qualificar os VOC, entre eles os BTEX, por meio de análises cromatográficas, e quantificar os compostos inorgânicos através de um totalizador, para que, posteriormente, se possa identificar os causadores do odor no diesel, para futura tentativa de desodorização.

Objetivos específicos:

- Realizar análises por GC/MS para identificar os BTEX presentes nas emissões de um diesel.
- Verificar se as relações entre as concentrações de BTEX, no diesel, dadas na literatura também procedem no caso de relações de áreas dos seus respectivos picos.
- Quantificar os compostos inorgânicos (O_2 , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 e H_2S) presentes no diesel utilizando um analisador específico para gases inorgânicos.

4- Materiais e Métodos

Foi montada uma bancada de testes com um motor, onde coletou-se as amostras do seu escapamento, ou seja, após a combustão. Essas amostras foram analisadas por GC-MS. A injeção foi feita por meio de dessorção térmica automática.

Os compostos inorgânicos das amostras foram quantificados através de um analisador específico para gases inorgânicos.

4.1- Bancada de Testes

A montagem da bancada de teste do motor, bem como dos demais aparatos, foi realizada no Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LABCET). A primeira etapa foi selecionar o motor utilizado nos testes. O motor utilizado possui um moto gerador acoplado (Figura 2). Além disso, foi acoplada ao motor e ao moto gerador uma bancada (Figura 3) com 20 lâmpadas incandescentes, de 300 W cada uma, para simular a carga máxima do motor, de 6000 W.



Figura 2. Motor utilizado nos ensaios. Figura 3. Bancada de lâmpadas.

Conectada à bancada geradora está uma interface gráfica, o LABVIEW (Figura 4). Através dessa interface é possível monitorar dados do desempenho do motor.

Para a coleta das amostras e a instalação de um medidor de gases inorgânicos foi necessária a elaboração de um escapamento maior (Figura 5).



Figura 4. Interface gráfica LABVIEW.



Figura 5. Escapamento aumentado.

4.2 - Ensaio de Combustão

Além da montagem da bancada foi necessária a elaboração de um sistema de coleta dos gases de combustão (Figura 6). Para a utilização do mesmo a temperatura de saída dos gases não pode ser superior a 60°C. Para isso foi elaborado um sistema de resfriamento através de um trocador de calor (Figura 7), que fez com que a temperatura de saída dos gases fosse de aproximadamente 40°C.

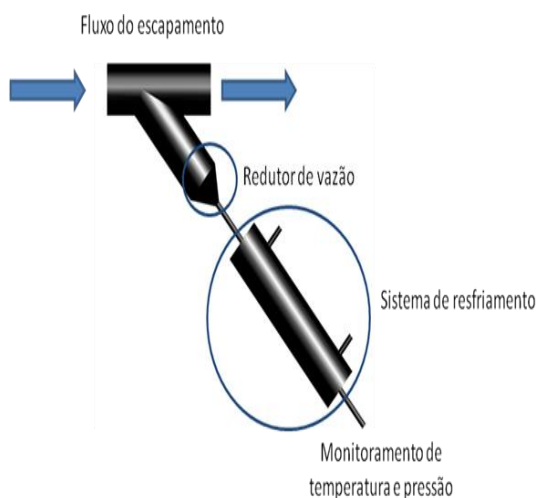


Figura 6. Sistema para coleta de gases.



Figura 7. Trocador de Calor.

Entre o trocador de calor e o totalizador foi introduzido um “T”, que permite a inserção do nitrogênio para a diluição dos gases.

4.3 - Amostragem das Emissões da Combustão

A coleta da amostra é feita em sacos de Tedlar[®], que é um material inerte, específico para coletas gasosas.

4.4- Análise por ATD-GC/MS das emissões da combustão

Para as análises por cromatografia gasosa (GC), foi utilizado um aparelho Perkin Elmer, modelo AutoSystem XL, com detecção por espectrometria de massas (MS) e equipado com dessorção térmica automática (ATD) (Figura 8).

O procedimento de amostragem no laboratório segue a metodologia TO-17 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997), que se baseia na amostragem ativa dos gases através da passagem do ar contaminado por cartuchos (tubos) preenchidos com material adsorvente. Para amostragem específica de compostos orgânicos voláteis (VOC) foram utilizados cartuchos da Perkin Elmer. Para as amostragens e análises foram usados os de aço inoxidável. Como material adsorvente no interior dos cartuchos foram usados Tenax (polímero) e Carbotrap (adsorvente composto por carbonos). Um pedaço de lã de vidro é usado para separar os dois materiais adsorventes (Figura 9).

Os cartuchos foram preenchidos com o auxílio de uma bomba de vácuo da marca SKC, modelo 224-PCXR8 sob identificação SN633438, previamente regulada através de um calibrador eletrônico DC-Lite (marca Drycal) para uma vazão de 100,0 mL/min. Assim sendo, com a vazão e o tempo pode-se determinar o volume de amostra adsorvida dentro do cartucho. (Figura 10)

Na otimização do volume de amostra a ser analisado foram utilizados três cartuchos, que receberam volumes de amostra de 2000mL, 3000mL e 4000mL.

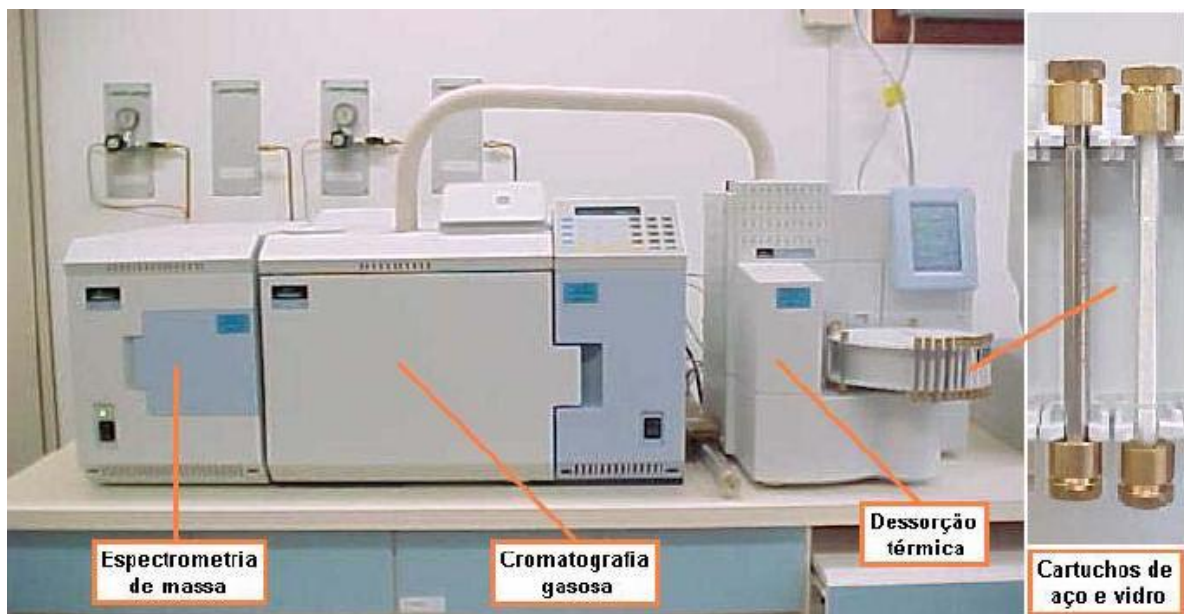


Figura 8. Equipamento de análise dos VOC: dessorção térmica automática (ATD), cromatógrafo à gás (GC), espectrômetro de massa (MS).

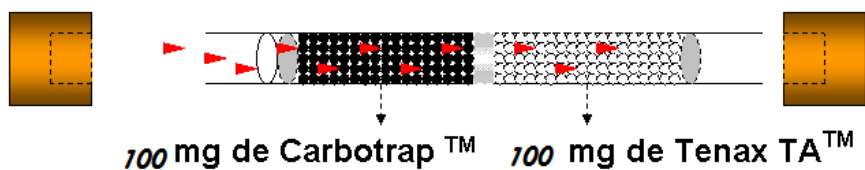


Figura 9. Representação esquemática dos tubos empregados na coleta de laboratório, optou-se por usar a mistura dos dois tipos de adsorventes.



Figura 10: Amostragem com bombeamento de ar.

4.4.1- Dessorção térmica automática (ATD)

Tanto o condicionamento dos cartuchos (limpeza dos cartuchos para a amostragem) quanto à dessorção dos compostos retidos no adsorvente durante uma amostragem são realizados por ATD. O volume da amostra foi otimizado de modo a permitir que uma quantidade significativa de massa dos compostos chegue até a coluna cromatográfica.

Os compostos orgânicos (VOC) presentes na amostra gasosa ficam adsorvidos no cartucho.

Realizada a amostragem, os cartuchos são então levados ao laboratório para que seja realizada a dessorção térmica (TD). Muitas vezes a dessorção é realizada em equipamentos que contenham amostradores automáticos.

Nestes casos, chama-se ao processo, como um todo, de dessorção térmica automática (ATD). A Figura 11 mostra uma foto do dessorvedor térmico automático.



Figura 11. Turbo Matrix ATD, da Perkin Elmer.

4.4.2- Cromatografia gasosa (GC)

A Cromatografia a gás é uma técnica de separação através da vaporização dos componentes de uma amostra.

A Figura 12 representa a separação de dois solutos, em uma coluna cromatográfica. Estes são separados devido à maior ou menor interação com a fase estacionária.

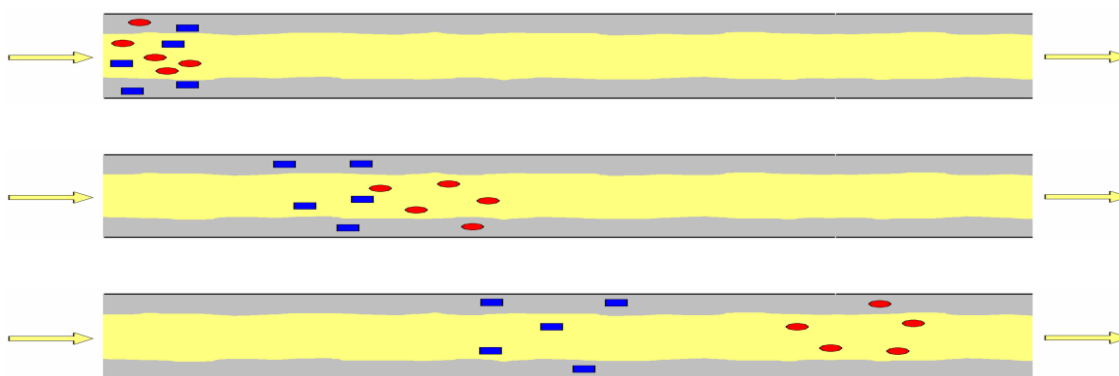


Figura 12. Representação esquemática da separação de dois solutos em uma coluna cromatográfica.

Nesse trabalho foi utilizado o gás hélio, inerte em relação às substâncias analisadas, respeitando o fluxo recomendado pelo fabricante para as características da coluna capilar. O fluxo de gás hélio usado foi de 1,78 mL/ min

A fase estacionária foi dimetilpolisiloxano.

A injeção da amostra deve ser rápida e a amostra não pode ser muito volumosa, pois, pode causar o espalhamento das bandas e diminuir a resolução se a injeção não for realizada nessas condições, por isso, a injeção das amostras foi feita de forma automatizada por dessorção térmica.

Para a análise da emissão do diesel por cromatografia gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massas (MS) adquiriu-se uma coluna Elite-1, Perkin Elmer, com 60 metros (Figura 13) com diâmetro interno de 0,25mm e diâmetro da parede da coluna de 0,25 μ m.



Figura 13. Fotos da coluna Elite-1 utilizada na análise do diesel.

4.4.3- Espectrometria de massas (MS)

A espectrometria de massas é muito utilizada como detector em cromatografia, pois permite a obtenção de informações tanto qualitativas quanto quantitativas. O espectrômetro é altamente seletivo aos VOC.

Para obter um espectro de massas, as moléculas no estado gasoso ou as espécies desorvidas são ionizadas.

Os parâmetros utilizados na detecção dos compostos foram:

Mass range (m/z) = 33-350 (*full scan*, ou seja, varredura completa dos compostos).

Para as análises dos VOC no Laboratório de Controle de Qualidade do Ar (LCQAr), foi otimizado o volume de coleta de amostra gasosa em 3000mL, onde a resolução do sinal é melhor.

4.5- Análise dos gases inorgânicos provenientes da combustão

O monitoramento da concentração dos inorgânicos foi utilizado para verificar as condições do motor.

Para verificar se o motor estava operando em estado estacionário e quantificar os compostos inorgânicos, a medida foi feita até se ter a certeza de que os valores de concentração dos gases estavam constantes, ou seja, os valores medidos não variavam mais.

4.5.1- Parâmetros dos analisadores de gases inorgânicos

Neste trabalho foi utilizado um analisador de gases de combustão, modelo Tempest 100 (Figura 14), cujo funcionamento é a através de bombas de vácuo e células eletroquímicas. Este equipamento está calibrado pelo seu respectivo fornecedor e apto para uso rotineiro. Os gases avaliados foram O₂, CO₂, SO₂, NO e NO₂. (Tabela 1).



Figura 14. Analisador de gases inorgânicos modelo Tempest 100.

Tabela 1. Especificações dos analisadores empregados

Parâmetros medidos	Range (extensão)	Resolução	Precisão
Oxigênio (O)	1-25%	0,1%	±0,2%
Dióxido de carbono (CO)	1-25%	0,1%	-
Óxido de Nitrogênio (NO)	1-1000 ppm	1 ppm	< 100 ppm: ± 5 ppm
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1-200 ppm	1 ppm	< 100 ppm: ± 5 ppm
Dióxido de enxofre (SO ₂)	1-2000 ppm	1 ppm	< 100 ppm: ± 5 ppm
Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	1-200 ppm	1 ppm	± 1 ppm

5- Resultados e Discussão

5.1- Análise de compostos orgânicos

Primeiramente, foi realizado o condicionamento do trap, onde a amostra passa por alterações bruscas de temperaturas.

O cromatograma mostrou que não havia impurezas no trap possibilitando o início das análises.

Posteriormente foi realizada análise de um branco para verificar se não havia nenhuma impureza ou vazamento no interior do equipamento (GC-MS).

Para se otimizar a separação dos picos e a resolução dos mesmos pode-se fazer uma rampa de temperaturas.

Os parâmetros usados no primeiro programa de temperatura pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do Programa 1.

Temperatura inicial	30°C
Tempo de espera	4.00 min
Rampa 1	25.0 0/min até 130°, espera por 6.00 min
Rampa 2	7.0 0/min até 220°, espera por 3.50 min
Tempo total de corrida	30.36 min
Temperatura máxima	330°C
Tempo de equilíbrio	0.2 min

A análise do branco mostrou que havia contaminação, nesse caso, esses picos devem ser desconsiderados no cromatograma da amostra do diesel.

A primeira análise da amostra do diesel Euro 4 foi realizada utilizando um volume de 2000µL do mesmo dentro do cartucho dessorvido (Figura 15). Após a

combustão do diesel o gás foi recolhido no saco Tedlar, e usando um calibrador e uma bomba de vácuo, através da vazão obteve-se o volume desejado.

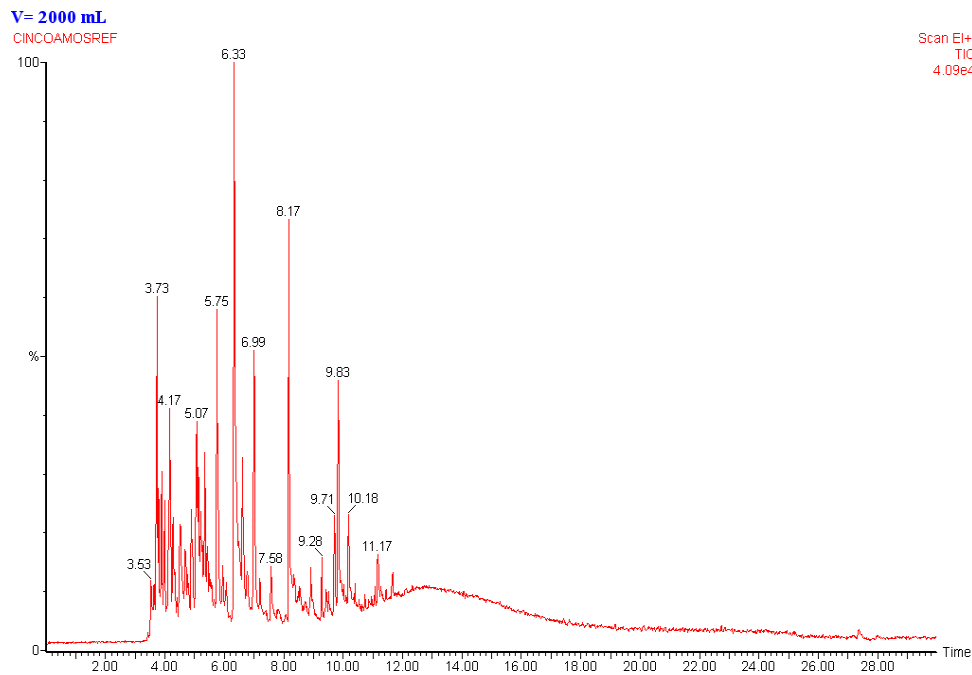


Figura 15. Cromatograma da amostra de diesel com o volume de 2000mL do gás.

Esse cromatograma demonstra que esse volume não possibilitou a separação desejada, e houve a identificação de poucos compostos. Portanto, foi realizada uma segunda análise, utilizando os mesmos parâmetros, mas com o volume de 4000mL da amostra de diesel (Figura 16).

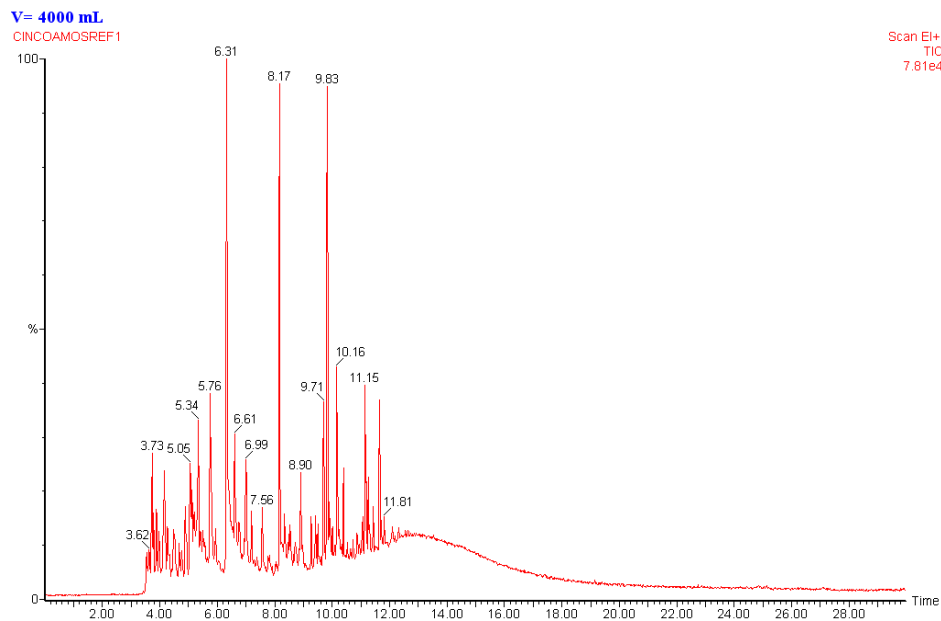


Figura 16. Cromatograma da amostra de diesel com o volume de 4000mL.

Comparando os dois cromatogramas nota-se que a alteração do volume da amostra não foi suficiente para garantir uma separação satisfatória dos compostos presentes na amostra, embora tenha melhorado a resolução dos picos.

A separação utilizando um volume de 4000mL também não foi satisfatória, apesar do aumento do número de compostos detectados.

Na tentativa de melhorar a separação do composto, a resolução dos picos, e identificar um maior número de compostos, foi programada uma nova rampa de temperatura. Assim sendo, foi realizada uma mudança de parâmetros, a Tabela 3 mostra os valores do novo programa.

Tabela 3. Parâmetros do Programa 2.

Temperatura inicial	30°C
Tempo de espera	10.00 min
Rampa 1	2.0 0/min até 90°, espera por 3.00 min
Rampa 2	4.0 0/min até 130°, espera por 0.00 min
Rampa 3	10.0 0/min até 200°, espera por 0.00 min
Tempo total de corrida	60.00 min
Temperatura máxima	330°C
Tempo de equilíbrio	0.2 min

Após a alteração nos parâmetros do programa, foi realizada a análise de um branco.

Como o cromatograma do branco revelou a existência de impurezas e o trap só foi condicionado no início, foi realizado um novo condicionamento do mesmo.

Analisando o cromatograma sem a ferramenta de zoom pode-se observar que o trap não apresentou nenhuma contaminação relevante.

Após o condicionamento do trap foi realizada uma nova análise da amostra de diesel Euro 4, essa análise resultou no cromatograma abaixo (Figura 17). Esse cromatograma mostra que houve uma melhor separação dos compostos e também um maior número de compostos identificados.

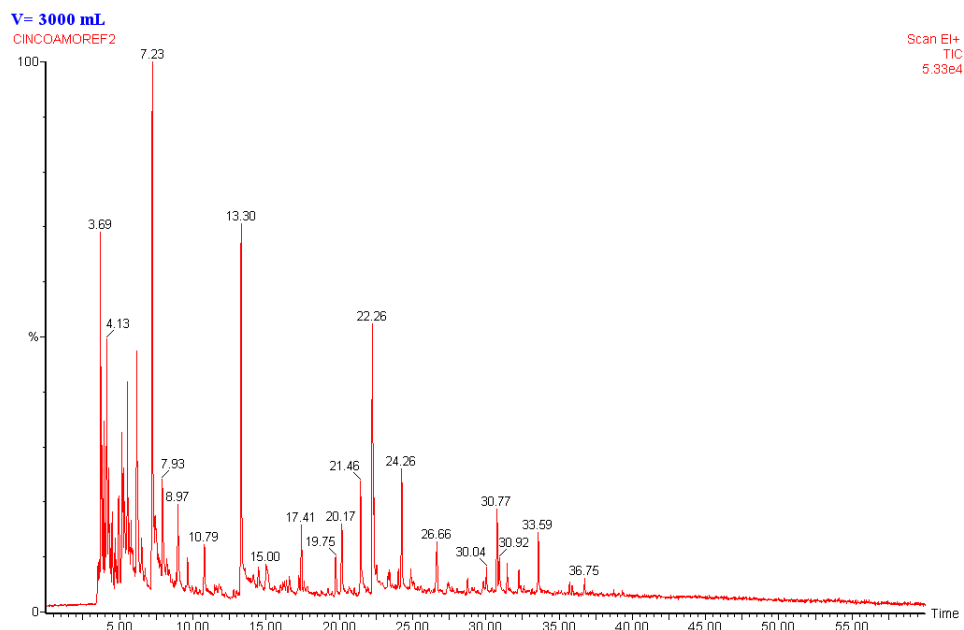


Figura 17. Cromatograma com o segundo programa de parâmetros e volume de 3000mL.

Comparando os três cromatogramas (Figura 18) torna-se nítido que os parâmetros desse segundo programa com o volume de 3000mL obteve um resultado mais satisfatório, porém, ainda era possível melhorar a separação desses compostos com o intuito de melhorar a detecção e identificação e desses compostos.

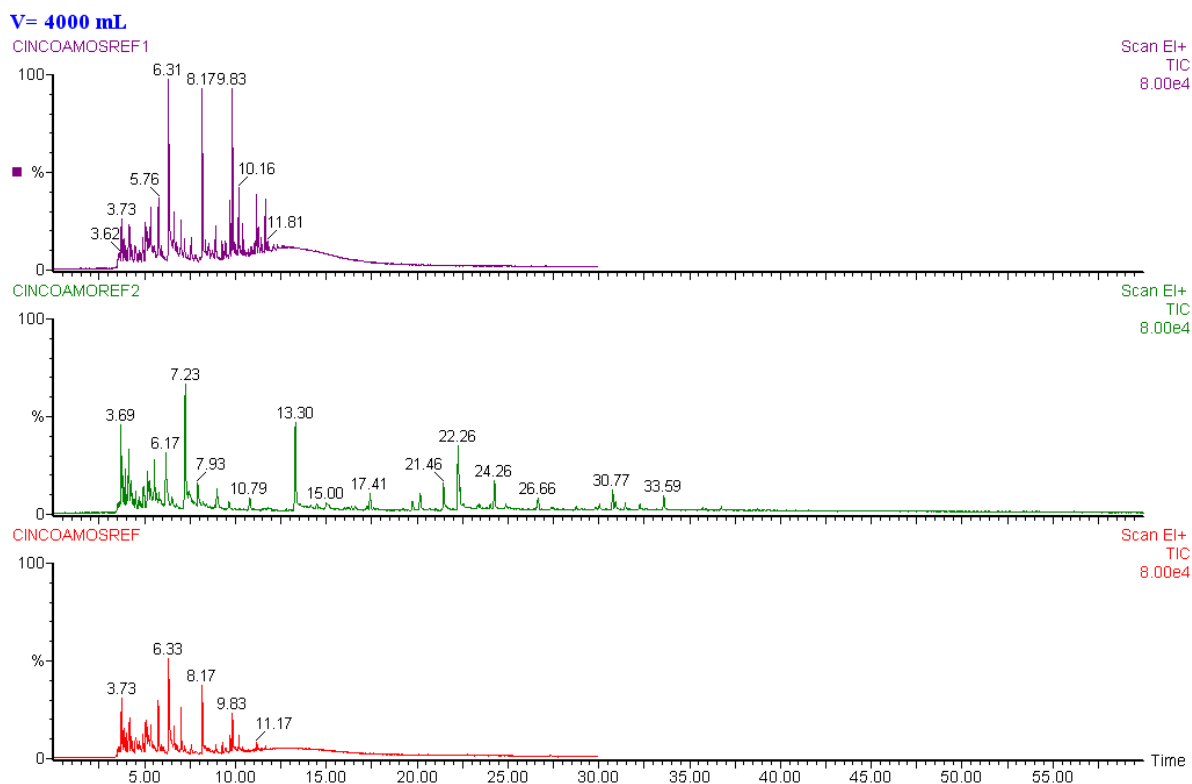


Figura 18. Comparação dos cromatogramas de análises com os volumes de 4000mL, 3000mL, e 2000mL respectivamente, onde o de 3000mL teve parâmetros de análise diferentes.

Para melhorar a separação dos compostos melhorando a resolução dos picos, houve uma alteração nos parâmetros da análise Tabela 4, criando-se um terceiro programa com uma nova rampa de temperatura.

Tabela 4. Parâmetros do programa 3.

Temperatura inicial	30°C
Tempo de espera	10.00 min
Rampa 1	2.5 0/min até 90°, espera por 3.00 min
Rampa 2	10.0 0/min até 120°, espera por 0.00 min
Tempo total de corrida	40.00 min
Temperatura máxima	330°C
Tempo de equilíbrio	0.2 min

Usando o terceiro programa de análises, foi realizada uma análise de um branco.

Após o branco, que continuava mostrando os mesmos picos de contaminação, foi realizada uma análise com o volume de 3000mL, com o mesmo programa de temperaturas. O cromatograma mostra que houve um número grande de compostos identificados, e que a separação dos VOC presentes no diesel foi bastante satisfatória (Figura 19).

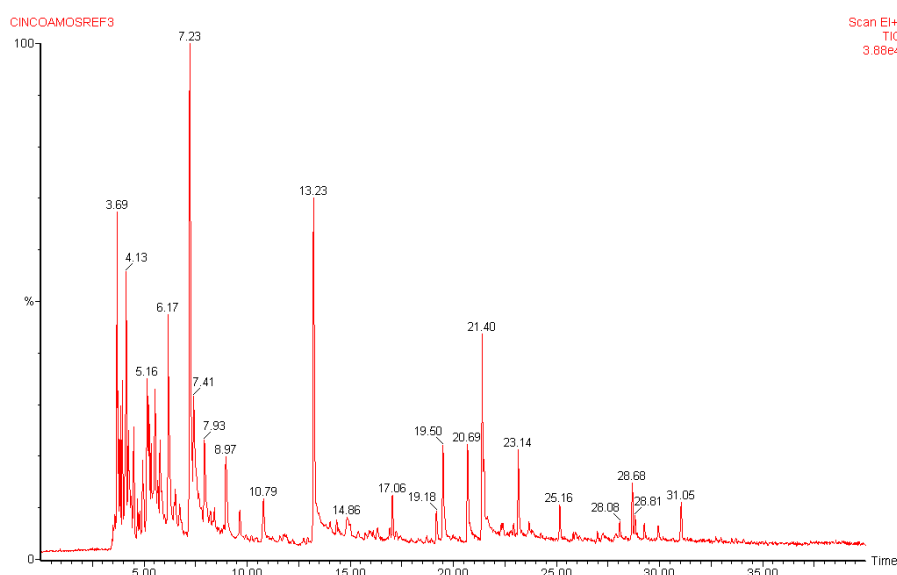


Figura 19. Cromatograma da amostra com o volume de 3000mL com os parâmetros do terceiro programa de temperatura.

A Figura 20 compara em mesma escala os três cromatogramas, respectivamente com o volume de 3000mL do programa 3, 3000mL do programa 2, e 2000mL do programa 1.

Nota-se que o primeiro cromatograma teve uma melhor separação de compostos e o tempo de corrida da análise foi suficiente para separar todos os compostos. No segundo cromatograma, a análise correu por um tempo muito maior, sem a identificação de compostos gastando muito mais o gás de arraste sem necessidade.

Considerando os dados observados, optou-se por utilizar o cromatograma com o volume de 3000mL e os parâmetros do programa 3 para a realização das análises qualitativas dos VOC, dentre eles os BTEX.

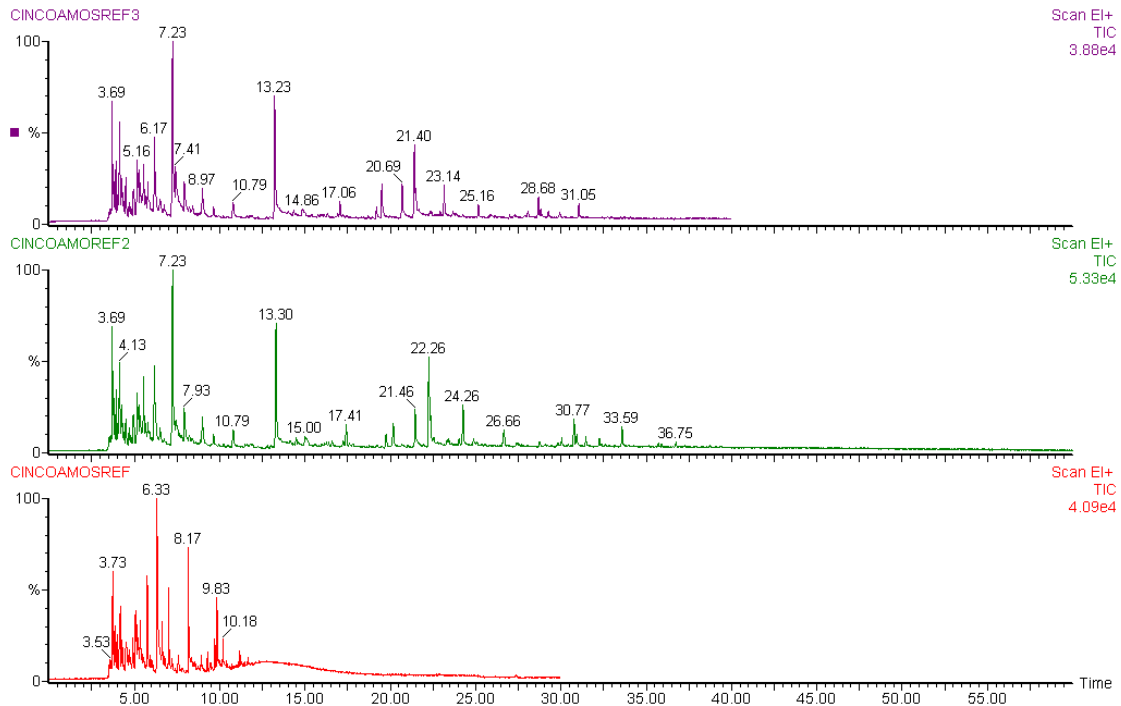


Figura 20. Comparação dos cromatogramas respectivamente com o volume de 3000mL do programa 3, 3000mL do programa 2, e 2000mL do programa 1.

A partir do espectro de massas obtido para cada um dos compostos, pode-se realizar uma pesquisa automática em uma biblioteca de espectros padrões do equipamento. A Figura 21 ilustra um pico cromatográfico e o espectro de massas para o composto eluído.

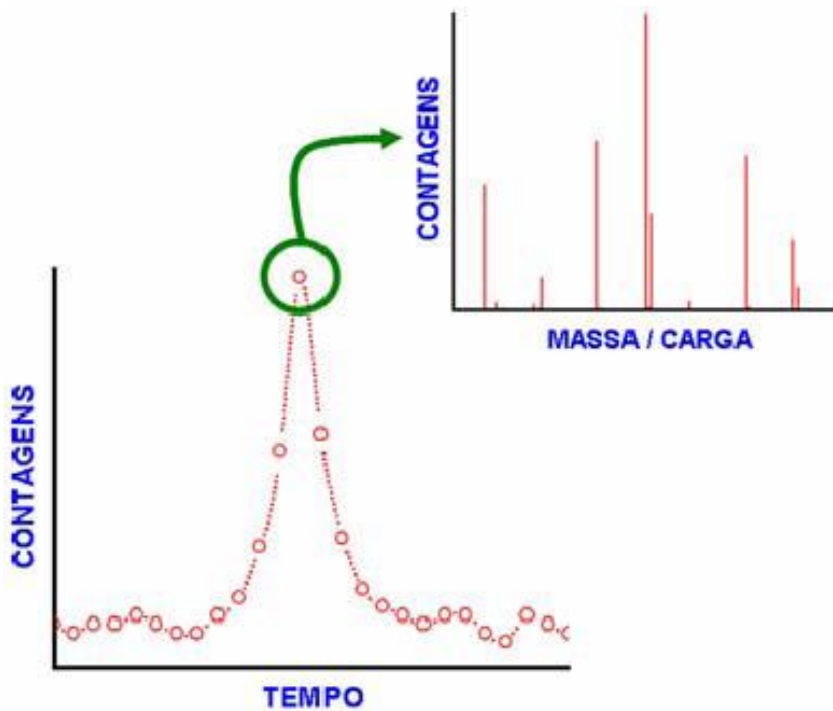


Figura 21. Representação de um cromatograma e o espectro de massas para o composto eluído.

Analisando cada pico e os seus respectivos resultados, sugeridos pela biblioteca de espectros do equipamento, é possível estimar o composto a que cada pico se refere. O resultado dessa estimativa está na Tabela 5.

Tabela 5. Tempo de retenção dos compostos, estimativa de qual composto cada pico representa, e probabilidade de ser realmente o composto estimado.

Tempo de retenção (min)	Nome	Probabilidade (%)
3,692	2-propanamina	81,8
4,132	7,7-dicloro-2-heptanona	75,9
5,159	2-etil-1-butanol	66,2
6,167	Tetrahidrofurano	96,6

7,23	Benzeno	98,2
7,414	1-butanol	96,8
7,927	1,3,5-trioxano	91,3
8,972	N-etil-N-nitroso-1-butamina	71,1
10,787	Metilcicloexano	94,8
13,226	Tolueno	98,6
14,857	cis-1,3-dimetilcicloexano	77,9
17,057	Octano	92,8
19,184	Etilcicloexano	90,6
19,496	hexametil ciclotrisiloxano	91,7
20,688	Etilbenzeno	96,5
21,403	m-xileno, p-xileno	97,7
23,144	o-xileno	96,3
25,161	2-butil-1-octanol	85,7
28,076	Propilbenzeno	86,7
28,681	1-etil-4-metil-benzeno	93,7
28,81	(1-metil-etil)-benzeno	77,2
31,046	1,3,5-trimetilbenzeno	93,2

Dentre os compostos identificados, o 2-propanamina foi identificado no cromatograma referente ao branco, ou seja, sem a presença da amostra de diesel. Assim sendo, esse composto é proveniente de uma provável contaminação no equipamento.

Para melhor visualização, a Figura 22 mostra o cromatograma da amostra, cada pico com seu respectivo composto estimado.

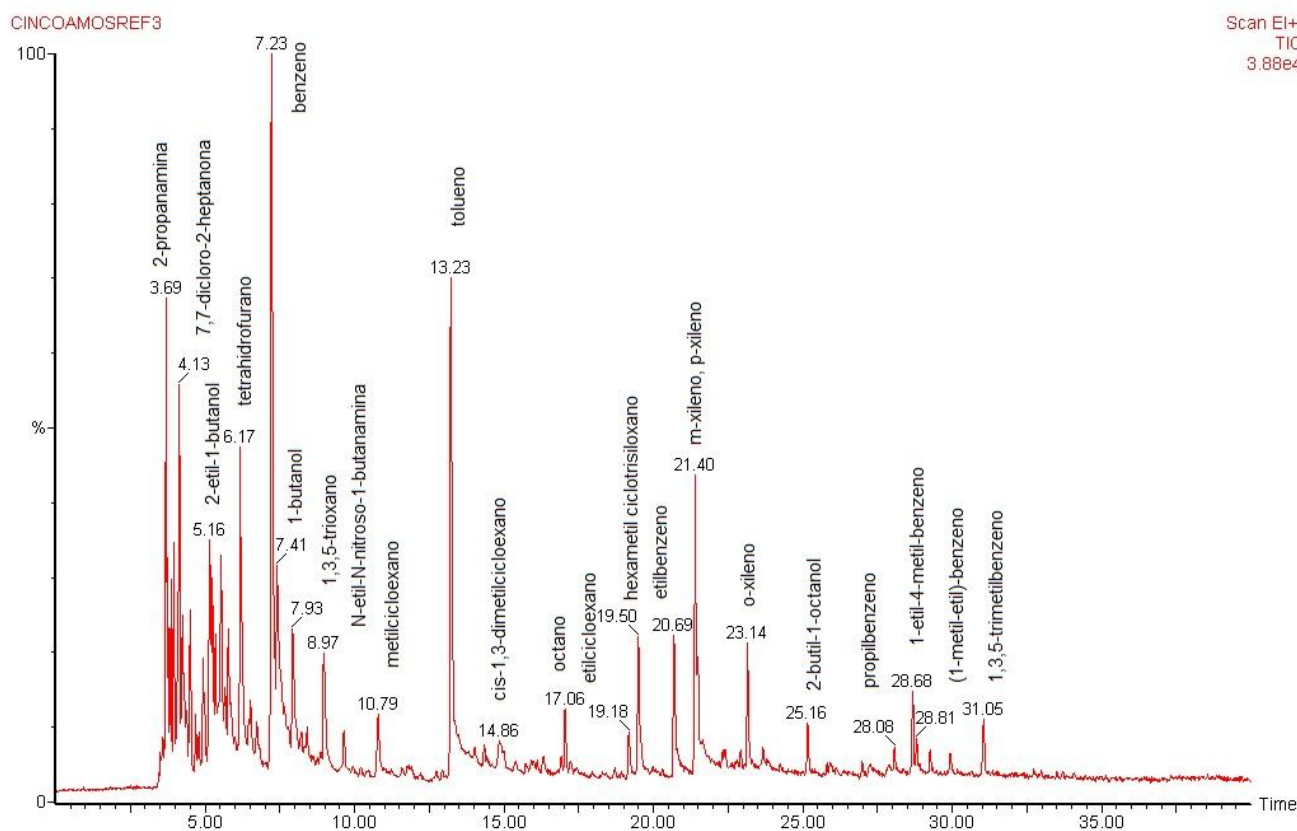


Figura 22. Cromatograma com os compostos estimados para cada pico.

A Tabela 6 mostra os dados dos compostos estimados, sua massa molar e fórmula molecular.

Tabela 6. Compostos estimados com sua massa molar e fórmula molecular.

Nome	MM	Fórmula Molecular
2-propanamina	59	C ₃ H ₉ N
7,7-dicloro-2-heptanona	182	C ₇ H ₁₂ OCl ₂
2-etil-1-butanol	102	C ₆ H ₁₄ O
tetrahidrofurano	72	C ₄ H ₈ O

benzeno	78	C_6H_6
1-butanol	74	$C_4H_{10}O$
1,3,5-trioxano	90	$C_3H_6O_3$
N-etil-N-nitroso-1- butanamina	130	$C_6H_{14}ON_2$
metilcicloexano	98	C_7H_{14}
tolueno	92	C_7H_8
cis-1,3-dimetilcicloexano	112	C_8H_{16}
octano	114	C_8H_{18}
etilcicloexano	112	C_8H_{16}
hexametil ciclotrisiloxano	222	$C_6H_{18}O_3Si_3$
etilbenzeno	106	C_8H_{10}
m-xileno, p-xileno	106	C_8H_{10}
o-xileno	106	C_8H_{10}
2-butil-1-octanol	186	$C_{12}H_{26}O$
propilbenzeno	120	C_9H_{12}
1-etil-4-metil-benzeno	120	C_9H_{12}
(1-metil-etil)-benzeno	120	C_9H_{12}
1,3,5-trimetilbenzeno	120	C_9H_{12}

Na Figura 23 pode-se ver o cromatograma apenas com os picos referentes aos BTEX, em comparação com o cromatograma de todos os picos.

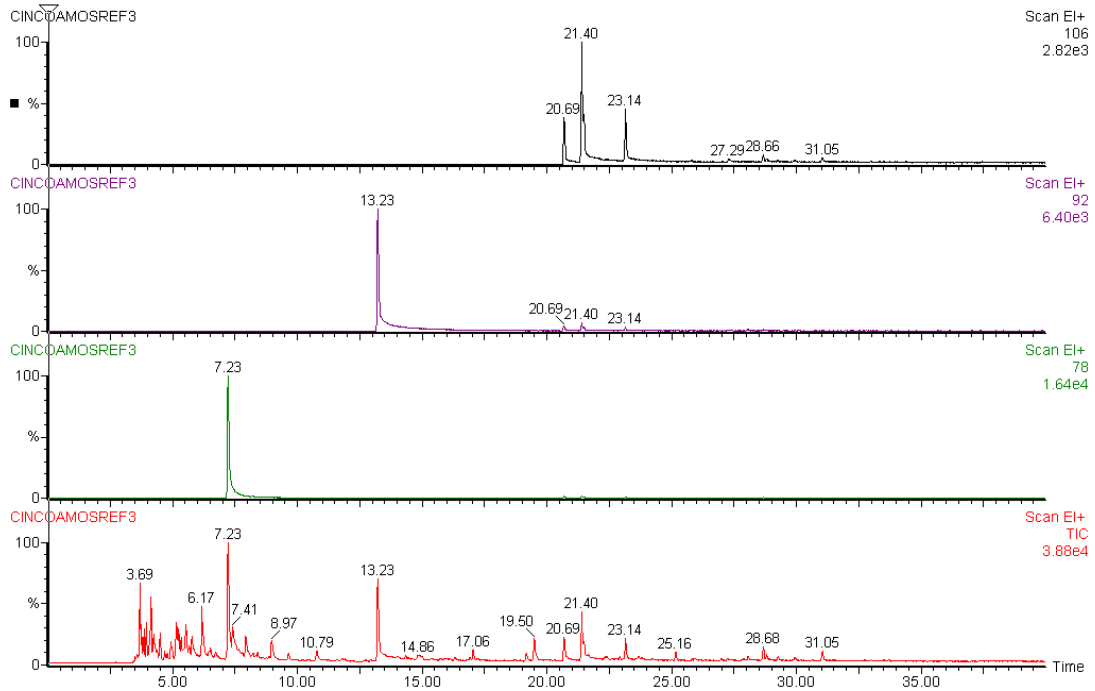


Figura 23. Cromatograma com a extração dos picos de BTEX comparados com o cromatograma completo.

Os picos do cromatograma da amostra foram integrados para se obter o valor da área de cada pico. A Figura 24 mostra os resultados.

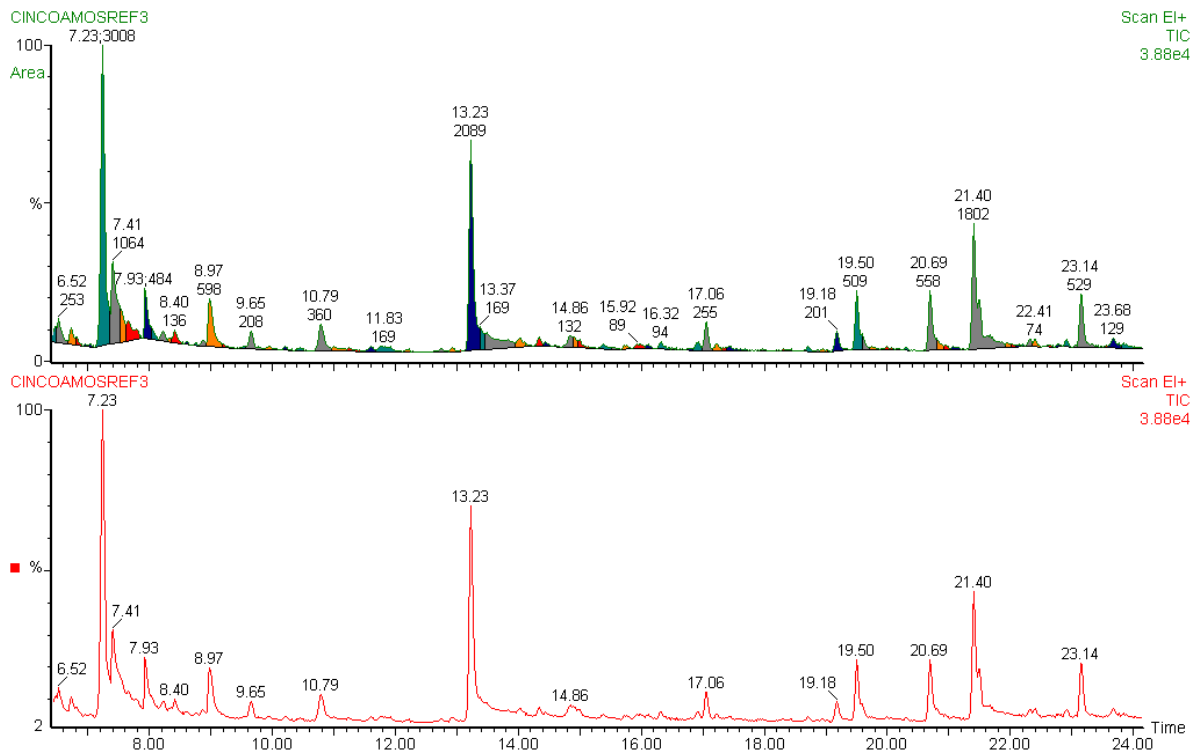


Figura 24. Valores de área dos picos.

As razões das concentrações benzeno/tolueno, benzeno/etilbenzeno e benzeno/xilenos no gás de exaustão do diesel, encontradas por Turrio-Baldassarri¹⁵ foram, respectivamente, de 0,30, 2,47 e 0,45. Nos xilenos considera-se a soma do o-xileno, m-xileno, e p-xileno. Esses valores foram considerados como teóricos.

A área de cada pico é proporcional à concentração do composto. Portanto, considerando que todos os compostos tiveram o mesmo fator de resposta (mesma intensidade de sinal a ser lido pelo espectrômetro), teoricamente as relações entre as áreas desses respectivos compostos deveriam ter os mesmos valores numéricos.

Segundo o cromatograma obtido, integrando os picos tem-se os seguintes valores de áreas (Tabela 7).

Tabela 7. BTEX com suas respectivas áreas dos picos.

Composto	Área do pico
Benzeno	3008
Etilbenzeno	558
Tolueno	2089
Xilenos	1876

As relações entre as áreas dos compostos foram:

$$\text{benzeno/tolueno} = 1,44$$

$$\text{benzeno/etilbenzeno} = 5,39$$

$$\text{benzeno/xilenos} = 1,60$$

Os valores numéricos obtidos nessas relações foram muito maiores que os valores considerados teóricos. Uma explicação plausível seria que o fator de resposta do benzeno foi muito maior que o dos outros compostos, portanto, não poderia considerar o mesmo fator de resposta para todos.

Parte do trabalho era a análise quantitativa dos BTEX, mas por muitos defeitos no ATD, que deixou de funcionar apesar de inúmeras tentativas para solucionar o problema, não foi possível a realização da mesma.

A intenção era usar soluções padrão para obter uma curva de calibração, e através dela obter as concentrações dos BTEX

5.2- Análise de compostos inorgânicos

A análise dos compostos inorgânicos, com o uso de um analisador específico para os mesmos, foi realizada até que os valores medidos se tornassem constantes, ou seja, até que o motor funcionasse em um estado estacionário. Obteve-se os resultados demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8. Concentração dos compostos inorgânicos provenientes da combustão do diesel e os horários em que os dados foram medidos.

Horário	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	SO ₂ (ppm)	H ₂ S (ppm)
15:20:44	16,5	3,3	93	98	82	14
15:22:59	16,6	3,2	112	118	39	8
15:25:09	14,5	4,7	300	315	21	12
15:26:32	14,5	4,7	303	318	18	11
15:27:53	14,5	4,7	302	317	16	11
15:29:36	14,5	4,7	299	314	14	10
15:34:17	14,6	4,6	291	306	14	9
15:35:10	14,7	4,6	288	302	13	9
15:39:32	14,7	4,6	284	298	11	8
15:42:50	14,7	4,6	279	293	9	7

15:45:16	14,7	4,6	282	296	9	7
15:51:29	14,7	4,6	279	293	9	6
15:54:50	14,7	4,5	274	288	10	5
16:00:03	14,7	4,6	284	298	7	5
16:00:40	14,7	4,6	284	298	7	5
16:04:58	14,7	4,6	283	297	8	4
16:07:59	14,7	4,6	285	299	7	4
16:09:24	14,7	4,6	282	296	6	3
16:11:18	14,7	4,6	281	295	5	3
16:11:43	14,7	4,6	281	295	0	3

As medidas foram realizadas até que os valores fossem constantes, assim pode-se considerar que o motor estava em estado estacionário.

O combustível diesel Euro 4 possui uma quantidade ínfima de enxofre, o que confirma a especificação do fabricante.

6- Conclusão

A cromatografia a gás, juntamente com a espectrometria de massas, mostrou-se uma técnica muito eficiente de separação e identificação dos VOC, dentre eles os BTEX.

A dessorção térmica automática, utilizando cartuchos com os materiais adsorventes Tenax e Carbotrap, possibilitou que não houvesse perda da amostra, gerando um excelente fator de resposta para todos os BTEX.

Integrando a área de cada pico foi possível estabelecer uma relação entre os valores de área de cada BTEX. Considerando-se o mesmo fator de resposta para todos os compostos, esse valor não foi condizente com o valor estabelecido como teórico. Provavelmente, o fator de resposta do benzeno foi muito maior que o dos outros compostos.

Há um predomínio de hidrocarbonetos, compostos aromáticos não oxigenados no diesel após sua combustão.

A caracterização de cada composto no cromatograma foi importante para a futura tentativa de identificar os causadores de mau odor proveniente da combustão do diesel e assim desodorizá-lo.

A análise dos gases inorgânicos provenientes da combustão do diesel Euro 4, considerado “limpo”, por não conter altas concentrações de enxofre, mostrou que realmente há uma ínfima quantidade de enxofre, tornando correta sua especificação.

As maiores quantidades de O₂ e CO₂ são justificadas, pois as amostras foram coletadas após a combustão do diesel.

7 - Referências Bibliográficas

1. <<http://www.epa.gov/ttn/atw/allabout.html#effects>>. Acesso em: 23 março 2004.
2. MARTINS, L. C., LATORRE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A.; **Rev. Saúde Pública** **2002**, 36, 88.
3. FERREIRA, S. L., SANTOS, A. M. **Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10)**. Quím. Nova, v31, no.3 ,São Paulo, 2008.
4. DOBBINS, R. A., R. A. FLETCHER. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions**. Combustion and Flame 144(4): 773-781, 2006.
5. PÁL, R., M. JUHÁSZ. . **Detailed analysis of hydrocarbon groups in diesel range petroleum fractions with on-line coupled supercritical fluid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry**. Journal of Chromatography A 819(1-2): 249-257, 1998.
6. İÇİNGÜR, Y. and D. ALTIPARMAK. **Effect of fuel cetane number and injection pressure on a DI Diesel engine performance and emissions**. Energy Conversion and Management 44(3): 389-397, 2003.
7. JAYARATNE, E. R., Z. D. RISTOVSKI. **Particle and gaseous emissions from compressed natural gas and ultralow sulphur diesel-fuelled buses at four steady engine loads**. Science of The Total Environment 407(8): 2845-2852, 2009.

8. TAVARES, J. M., J. P. PINTO. **Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil.** Atmospheric_Environment 38(30): 5039-5044, 2004.
9. KIDOGUCHI, Y., C. YANG. **Effects of fuel cetane number and aromatics on combustion process and emissions of a direct-injection diesel engine.** JSAE Review 21(4): 469-475, 2000.
10. ALVES, C, PIO, C, GOMES, P. **Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera.** Quím. Nova vol.29 no.3 São Paulo May/June 2006
11. <<http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/BTEX>> Acesso em: 18 outubro 2009.
12. McNAIR, H. M. **Cromatografia de gases.** Monografia no.23. Virginia: Blacksburg, 1981. Traduzido por: DOMÍNGUEZ, X. A. México: Monterrey 21-30 p.
13. SKOOG. **Fundamentos de química analítica.** Ed. Thomson. Tradução da 8ª edição norte-americana.
14. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** Ed. LTC. 7ª Ed.
15. TURRIO-BALDASSARRI, L., BATTISTELLI, C.L., CONTI, L., CREBELLI, R., DE BERARDIS, B., IAMICELI, A.L., GAMBINO, M., IANNACCONE, S. **Emission Comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and biodiesel blend.** Science of the Total Environment Vol. 327, p. 147-162, 2004.